

GROUND SURFACE MATERIAL FOR LITHOGRAPHY AND FORMATION OF PATTERN BY USING THE SAME

Patent number: JP6035201
Publication date: 1994-02-10
Inventor: NAKAO TAKU; YAMAZAKI HIROYUKI; OBARA HIDEKATSU;
NAKAYAMA TOSHIMASA; TOKUTAKE NOBUO; SAITOU
CHIKATO
Applicant: TOKYO OHKA KOGYO CO LTD
Classification:
- international: G03F7/11; G03F7/26; G03F7/38; G03F7/40; H01L21/027;
G03F7/11; G03F7/26; G03F7/38; G03F7/40; H01L21/02; (IPC1-
7): G03F7/11; G03F7/26; G03F7/38; H01L21/027
- european:
Application number: JP19920212443 19920717
Priority number(s): JP19920212443 19920717

Report a data error here

Abstract of JP6035201

PURPOSE:To easily obtain resist patterns which are rectangular in section and have a high resolution and high selection ratio by a simplified process. **CONSTITUTION:**This ground surface material for lithography is constituted by consisting the material of a copolymer of glycidyl methacrylate and methyl methacrylate or incorporating a UV absorbent therein. This method forms patterns by successively executing (A) a stage for forming a first layer consisting of the ground surface material on a substrate, (B) a stage for providing a second layer consisting of a positive type resist on this first layer, then patterning the layer by exposing, then development processing, (C) a stage for silylating the patterned resist layer by silicon-contg. vapor and (D) a stage for patterning the first layer consisting of the ground surface material by a dry etching method using gaseous oxygen with the resist patterns subjected to the silylation treatment as a mask.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-35201

(43)公開日 平成 6 年(1994) 2 月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/11	5 0 2			
		7124-2H		
	5 1 2	7124-2H		
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 6 1 A
			審査請求	未請求 請求項の数 5 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-212443

(22)出願日 平成 4 年(1992) 7 月17日

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 中緒 卓

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
京応化工業株式会社内

(72)発明者 山崎 浩幸

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 小原 秀克

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 阿形 明 (外 1 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リソグラフィー用下地材及びそれを用いたパターン形成方法

(57)【要約】

【構成】 グリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体から成るか、又はこれに紫外線吸収剤を含有させて成るリソグラフィー用下地材、及び

(A) 基板上に前記下地材から成る第一層を形成する工程、(B) この第一層の上にポジ型レジストから成る第二層を設けたのち、露光、次いで現像処理してパターン化する工程、(C) 該パターン化したレジスト層をケイ素含有蒸気によりシリル化する工程、及び(D) このシリル化処理されたレジストパターンをマスクとして酸素系ガスを用いたドライエッチング法により、該下地材から成る第1層をパターン化する工程を順次施し、パターンを形成する方法である。

【効果】 断面が矩形で高解像度及び高選択比のレジストパターンが簡素化されたプロセスにより容易に得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 グリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体から成るリソグラフィー用下地材。

【請求項2】 グリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体に紫外線吸収剤を含有させて成るリソグラフィー用下地材。

【請求項3】 紫外線吸収剤がベンゾフェノン系化合物である請求項2記載のリソグラフィー用下地材。

【請求項4】 ベンゾフェノン系化合物が2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンである請求項3記載のリソグラフィー用下地材。

【請求項5】 (A) 基板上に請求項1又は2のリソグラフィー用下地材から成る平坦化された第一層を形成する工程、(B) 前記下地材から成る第一層の上に、ポジ型レジストから成る第二層を設けたのち、画像形成露光し、次いで現像処理してパターン化する工程、(C) 前記パターン化したレジスト層をケイ素を含有する蒸気と接触させてシリル化処理する工程、及び(D) このシリル化処理されたレジストパターンをマスクとして酸素系のガスを用いてドライエッチングし、前記下地材から成る第一層をパターン化する工程を順次施すことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なリソグラフィー用下地材及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、断面が矩形で高解像度及び高選択比のレジストパターンが得られるリソグラフィー用下地材、及びこのものを用いた簡素化されたパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体素子においては、回路の高集積化や微細化の方向に進んでおり、また回路パターンも多層化の方向にある。そして、多層化に伴い、回路パターンを積層する必要があるため、基板の凹凸を埋め、平坦化する技術が重要となっている。

【0003】 このような技術として、例えば(1) ポリメチルメタクリレートから成る熱軟化性樹脂を基板上に形成して表面を加熱平坦化し、その上にノボラック系レジストを形成したのち、露光、現像処理し、次いで上層のノボラック系レジストをシリル化し、さらにこのシリル化レジストパターンをマスクとして、酸素ガスをを用いた反応性イオンエッチング法により、前記下層の熱軟化性樹脂のパターニングを行う方法(特開平3-180033号公報)、(2) 基板上に、活性光線に対する感度が異なる湿式現像可能な下部レジスト層と上部レジスト層を設け、まず上部レジスト層を露光、現像処理したのち、シリル化し、次いで下部レジスト層に上層のレジストパターンを介して遠紫外線を照射後、現像処理するこ

とによりパターンを形成する方法(特開昭62-258449号公報)などが提案されている。

【0004】 しかしながら、前記(1)の方法においては、下地材としてポリメチルメタクリレートが用いられているため、上層のレジストと下地材とがインターミキシングを起こしやすく、良好な解像度のパターンが得られにくい上、シリル化を SiF_4 や SiCl_4 などのケイ素を含有するガスプラズマを用いてプラズマ表面処理することにより行っているため、工程が煩雑であるなどの欠点を有している。

【0005】 一方、(2)の方法においては、下部レジスト層として、メチルメタクリレートとメタクリル酸と無水メタクリル酸とから成るメタクリレート系三元共重合体などを樹脂成分とする遠紫外領域に感度を有するものが用いられており、この下部レジスト層に対する遠紫外線照射工程が必要であって、パターン形成工程が煩雑になるのを免れず、また高選択比のレジストパターンが得られにくいという欠点がある。

【0006】 なお、ここでいう選択比とは、シリル化した上層レジストをドライエッチングしたときの膜減り量を a とし、下地材をドライエッチングしたときの膜減り量を b とした場合、 b/a で表わした値のことである。パターン形成法においては高選択比が要望されるが、これはドライエッチングにおいて、上層レジストの膜減りが少ないほど、また下地材の膜減りが多いほど、優れたパターンが形成されるからである。

【0007】 他方、基板上に、有機色素を含有した色層と、この色層の上にベンゾフェノン系紫外線吸収剤を含むポリグリシジルメタクリレートから成る有機材料層とを有するカラーフィルターが知られているが(特公平3-81122号公報)、この場合の有機材料はカラーフィルター用のものであって、リソグラフィー用下地材ではないし、また、このようなポリグリシジルメタクリレートを該下地材として用いた場合、高選択比のレジストパターンが得られない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情のもとで、上層レジストと下地材との間にインターミキシングが起らず断面矩形で高解像度及び高選択比のレジストパターンが得られるリソグラフィー用下地材及びこのものを用いて、簡単なプロセスにより、前記の好ましい性質を有するレジストパターンを形成する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、グリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体又は所望に応じこれに紫外線吸収剤を含有させた下地材がポジ型レジストとインターミキシング現象を生じず、しかもドライエッチングしたときの膜減り比が相違するこ

3

と、そして、基板上に、該下地材から成る第一層及びその上にポジ型レジストから成る第二層を設け、この第二層を露光、現像処理してパターン化したのち、特定の方法によりシリル化処理し、次いでこれをマスクとしてドライエッチングにより、該下地材から成る第一層をパターン化することにより、容易に矩形で高解像度及び高選択比のレジストパターンが形成されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、グリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体から成るか、又はこの共重合体に紫外線吸収剤を含有させて成るリソグラフィー用下地材、及び(A)基板上に、前記リソグラフィー用下地材から成る平坦化された第一層を形成する工程、(B)前記下地材から成る第一層の上に、ポジ型レジストから成る第二層を設けたのち、画像形成露光し、次いで現像処理してパターン化する工程、

(C)前記パターン化したレジスト層をケイ素を含有する蒸気と接触させてシリル化処理する工程、及び(D)このシリル化処理されたレジストパターンをマスクとして酸素系のガスを用いてドライエッチングし、前記下地材から成る第一層をパターン化する工程を順次施すことを特徴とするパターン形成方法を提供するものである。

【0011】本発明の下地材は、グリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体又はこれに紫外線吸収剤を含有させたものであって、該共重合体としては、グリシジルメタクリレート単位とメチルメタクリレート単位との割合が重量比で2:8ないし8:2、好ましくは3:7ないし7:3にあり、かつ平均分子量が1万~20万、好ましくは2万~10万の範囲にあるものが好適である。該組成比や平均分子量が前記範囲を逸脱すると、ポジ型レジストとインターミキシングを起しやすくなり、平坦化性も悪い上、高選択比、高解像度及びプロファイル形状の優れたレジストパターンが得られにくい。

【0012】また、所望に応じて前記共重合体に配合される紫外線吸収剤については特に制限はなく、例えばサリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、アゾ系、ポリエン系、アントラキノン系など、いずれも用いることができるが、本発明においてはベンゾフェノン系のものが好ましい。

【0013】ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキ

4

シベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシ)プロポキシベンゾフェノン、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,5-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,3',4,4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0014】サリシレート系紫外線吸収剤としては、例えばフェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレートなどが挙げられる。

【0015】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミノフェニル)ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

【0016】シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、例えば2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどが挙げられる。アゾ系紫外線吸収剤としては、例えば4-ジメチルアミノ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン、1-エトキシ-4-(4'-N,N'-ジエチルアミノフェニルアゾ)-ベンゼンなどが挙げられる。ポリエン系紫外線吸収剤としては、例えば4-ジメチルアミノ-4'-ヒドロキシ-3'-ニトロスチルベン、4-ジエチルアミノ-4'-ヒドロキシ-3'-ニトロスチルベンなどが挙げられる。アントラキノン系紫外線吸収剤としては、例えば1,2,5,8-テトラヒドロキシアントラキノン、1,4,9,10-テトラヒドロキシアントラセン、1,5-ジアミノアントラキノンなどが挙げられる。これらの紫外線吸収剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0017】前記紫外線吸収剤の使用量については特に制限はなく、使用する基板の光の反射率に応じて適宜選ばれるが、通常該共重合体に対して10~40重量%、

5

好ましくは20～30重量%の割合で用いられる。この紫外線吸収剤を含有させることにより、アルミニウムのような高反射率基板を用いても、断面矩形で高解像度のレジストパターンが得られる。

【0018】次に、本発明のパターン形成方法について説明すると、まず、(A)工程において適当な基板上に、前記のグリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体から成るか、又はこの共重合体に前記紫外線吸収剤を含有させた下地材から成る平坦化された第一層を形成させる。この際用いられる基板については特に制限はなく、従来リソグラフィーによるパターン形成に慣用されているもの、例えばシリコンウエハーや、アルミニウム、タンタルなどの金属基板などが用いられる。

【0019】また、該基板上に、下地材から成る第一層を設けるには、適当な溶剤中にグリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体及び場合により用いられる紫外線吸収剤を溶解させて塗布液を調製し、この溶液をスピンナーなどを用いて、該基板上に塗布し、乾燥すればよい。

【0020】次に、(B)工程において、このようにして形成された該下地材から成る第一層の上に、ポジ型レジストから成る第二層を設けたのち、画像形成露光、次いで現像処理してパターン化する。この(B)工程において用いられるポジ型レジストとしては、通常被膜形成用物質としてのアルカリ可溶性樹脂と感光性成分としてのキノンジアジド基含有化合物とを組み合わせたものが使用される。該アルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、アクリル樹脂、スチレンとアクリル酸との共重合体、ヒドロキシスチレンの重合体、ポリビニルフェノール、ポリ α -メチルビニルフェノールなどが挙げられ、中でも特にアルカリ可溶性ノボラック樹脂が好ましい。

【0021】このアルカリ可溶性ノボラック樹脂については特に制限はなく、従来ポジ型ホトレジストにおいて被膜形成用物質として慣用されているもの、例えばフェノール、クレゾール、キシレノールなどの芳香族ヒドロキシ化合物とホルムアルデヒドなどのアルデヒド類とを酸性触媒の存在下に縮合させたものなどが用いられる。このアルカリ可溶性ノボラック樹脂としては、低分子領域をカットした重量平均分子量が2000～20000、好ましくは5000～15000の範囲のものが好ましい。

【0022】一方、キノンジアジド基含有化合物としては、例えばオルトベンゾキノンジアジド、オルトナフトキノンジアジド、オルトアントラキノンジアジドなどのキノンジアジド類のスルホン酸と、フェノール性水酸基又はアミノ基を有する化合物とを部分若しくは完全エステル化、あるいは部分若しくは完全アミド化したものなどが挙げられる。フェノール性水酸基又はアミノ基を有

6

する化合物としては、例えば2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンなどのポリヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸アルキル、没食子酸アリール、フェノール、フェノール樹脂、p-メトキシフェノール、ジメチルフェノール、ヒドロキノン、ポリヒドロキシジフェニルアルカン、ポリヒドロキシジフェニルアルケン、ビスフェノールA、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、トリス(ヒドロキシフェニル)メタン又はそのメチル置換体、ナフトール、ピロカテコール、ピロガロール、ピロガロールモノメチルエーテル、ピロガロール-1, 3-ジメチルエーテル、没食子酸、水酸基を一部残してエステル化又はエーテル化された没食子酸、アニリン、p-アミノジフェニルアミンなどが挙げられる。特に好ましいキノンジアジド基含有化合物は、ポリヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノ

ン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸又はナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸との完全エステル化物や部分エステル化物であり、特に、平均エステル化度が70%以上のものが好ましい。該キノンジアジド基含有化合物から成る感光性成分は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】このキノンジアジド基含有化合物は、例えば前記ポリヒドロキシベンゾフェノンを、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリド又はナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリドとをジオキサンなどの適当な溶媒中において、トリエタノールアミン、炭酸アルカリ、炭酸水素アルカリなどのアルカリの存在下に縮合させ、完全エステル化又は部分エステル化することにより製造することができる。

【0024】本発明においては、該ポジ型レジストは、前記のアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基含有化合物を適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。

【0025】このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、1, 1, 1-トリメチルアセトンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができ

る。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0026】また、該レジストには、さらに必要に応じて相容性のある添加物、例えばレジスト膜の性能などを改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤あるいは現像した像をより一層可視的にするための着色料、またより増感効果を向上させるための増感剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

【0027】本発明方法における(B)工程においては、このように調製されたポジ型レジストを、前記

(A)工程で形成された下地材から成る第一層の上に、スピナーなどで塗布し、乾燥してポジ型レジストから成る第二層を設け、次いで紫外線を発光する光源、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、アーク灯、キセノンランプなどを用い所要のマスクパターンを介して露光するか。あるいは電子線を走査しながら照射する。次にこれを現像液、例えば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のような弱アルカリ性水溶液に浸せきすると、露光によって可溶化した部分が選択的に溶解除去されて、マスクパターンに忠実なパターンが形成される。

【0028】次いで、(C)工程において、前記のパターン化したレジスト層をケイ素を含有する蒸気中に曝してシリル化処理を行う。このシリル化処理は、例えばヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、他の多官能性シラザン類などのケイ素を含有する蒸気に、好ましくは30~100℃の範囲の温度で1~60分間程度該パターン化したレジスト層を曝すことにより行われる。

【0029】次に、(D)工程において、前記のようにしてシリル化されたレジストパターンをマスクとして、酸素系のガスを用いたドライエッチング法により、該下地材から成る第1層をパターン化する。前記ドライエッチング法としては、従来公知の方法、例えばプラズマエッチング法などが有利である。このようにして、断面が矩形で高解像度及び高選択比のレジストパターンが容易に得られる。

【0030】

【発明の効果】本発明のリソグラフィ用下地材は、ポジ型レジストと組み合わせて使用することにより、断面が矩形で高解像度及び高選択比のレジストパターンを与えることができる。また、この下地材を用いることにより、簡素化されたプロセスで、前記の好ましい性質を有するレジストパターンが容易に得られる。

【0031】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0032】実施例1

(1)下地材の製造

グリシジルメタクリレート100gとメチルメタクリレート100gとを混合し、N, N'-アゾビスイソブチロニトリル2gを加えて窒素ガス雰囲気中でかきまぜながら60℃で約7時間反応させた。反応終了後、反応物をメタノール1リットル中に注加してポリマーを析出させ、得られたポリマーを室温下で減圧乾燥した。ポリマーの収量は150gであり、重量平均分子量(Mw)は10万で、分散度は1.7であった。

【0033】上記の操作により得られたグリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートの共重合体10gと2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン3gをエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート100gに溶解し、メンブランフィルターでろ過して、不純物を除去することによって下地材の溶液を得た。

【0034】(2)レジストパターンの形成

アルミニウムが蒸着されたシリコンウエハー上に前記

(1)で得られた下地材の溶液をスピナー塗布して、180℃で5分間焼き付け、厚さ約0.5μmの平坦な層を形成した。次に、ポジ型レジストTHMRip2800(東京応化工業社製)を、上記平坦化層上にスピナー塗布して、90℃にて、90秒間焼き付け、厚さ約1.26μmの層を形成した。このレジスト層をNSR-150517A(ニコン社製)を用いて、マスクを介して、露光し、2.38wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて現像して、パターン化した。

【0035】上述の方法で、パターン化したウエハーをヘキサメチルジシラザン蒸気で満たした乾燥器中に、70℃にて15分間ベーパー処理した。ヘキサメチルジシラザンとしてはOAP(東京応化工業社製)を用いた。次に、プラズマエッチング装置TCA-2400(東京応化工業社製)を用いて、CHF₃とO₂の容量比2:3の混合ガスを反応ガスとして、0.80 Torr、出力300W、ステージ温度60℃、エッチング時間30秒の条件でドライエッチングを行った。その際の残膜より選択比を求めたところ6.0であった。また、形成された上層レジストのパターンは、断面が矩形で良好なものであった。

【0036】さらに、形成された下地材と上層レジストのインターミキシングの状態、ノッチング(照射光の基板からの反射によるレジストパターンの変形)の状態、及び平坦化性について観察したところ、これら全てにおいて良好な結果が得られた。これらの結果を表1に示す。

【0037】比較例1及び比較例2

比較例1においては、下地材をポリメチルメタクリレートとし、比較例2においては、下地材をポリグリシジルメタクリレートとしたこと以外は、実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成し、選択比を求めた。

さらにインターミキシングの状態、ノッチングの状態、平坦化性及びプロファイルの形状を観察した。それらの結果を表1に示す。

【0038】比較例3

シリル化処理を行わなかった以外は、実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成し、選択比を求めた。さらにインターミキシングの状態、ノッチングの状態、平坦化性及びプロファイルの形状を観察した。それらの結果を表1に示す。

【0039】比較例4及び比較例5

比較例4においては、下地材をポリメチルメタクリレートとし、比較例5においては、下地材をポリグリシジルメタクリレートとしたこと以外は、比較例3と同様の操作によりレジストパターンを形成し、選択比を求めた。さらにインターミキシングの状態、ノッチングの状態、平坦化性及びプロファイルの形状を観察した。それらの結果を表1に示す。

【0040】実施例2～4

下地材の重量比、平均分子量、紫外線吸収剤の種類と添加量を変えた以外は、実施例1と同様の操作により、リソグラフィー用下地材を得た。そして、得られた下地材を用いて実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成し、選択比を求めた。さらにインターミキシングの状態、ノッチングの状態、平坦化性及びプロファイルの形状を観察した。それらの結果を表1に示す。

【0041】比較例6及び比較例7

比較例6においては、下地材の平均分子量を30万とし、また比較例7においては、下地材の平均分子量を5千とした以外は、実施例1と同様の操作によりリソグラフィー用下地材を得た。そして、得られた下地材を用いて実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成し、選択比を求めた。さらにインターミキシングの状態、ノッチングの状態、平坦化性及びプロファイルの形状を観察した。それらの結果を表1に示す。

【0042】実施例5

紫外線吸収剤を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様の操作によりリソグラフィー用下地材を得た。さらに、その得られた下地材を用い、アルミニウムが蒸着されていないシリコンウエハー基板を使用した以外は、実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成し、選択比を求めた。さらにインターミキシングの状態、ノッチングの状態、平坦化性及びプロファイルの形状を観察した。それらの結果を表1に示す。

【0043】実施例6

紫外線吸収剤の添加量を5重量%とした以外は、実施例1と同様の操作によりリソグラフィー用下地材を得た。得られたその下地材を用いて、実施例5と同様にアルミニウムが蒸着されていないシリコンウエハー基板を使用した以外は、実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成し、選択比を求めた。さらにインターミキシングの状態、ノッチングの状態、平坦化性及びプロファイルの形状を観察した。それらの結果を表1に示す。なお、表1における各物性は以下の方法により評価したものである。

【0044】(1) 選択比；リソグラフィー用下地材を基板上に塗布し、乾燥したのち、これをドライエッチングしたときのエッチングレート x と、ポジ型レジストを基板上に塗布し、乾燥したのち、パターン化し、これをドライエッチングしたときのエッチングレート y との比 x/y を求め選択比とした。

【0045】(2) インターミキシング；試料の断面を走査型電子顕微鏡で観察し、上層レジストと下地材との境界にインターミキシング層が形成されていない場合を○、インターミキシング層が形成されている場合を×とした。

【0046】(3) ノッチング；試料の平面上の平行に形成させた数本の直線状レジストパターンを観察し、変形が認められない場合を○、各直線にゆがみを生じた場合を×とした。

【0047】(4) 平坦化性；試料の断面を走査型電子顕微鏡で観察し、下地材層の上面が直線状の場合を○、波状の場合を×とした。

【0048】(5) プロファイル形状；断面が矩形のパターンの試料の断面を光学顕微鏡で観察し、端部がシャープな場合を○、丸くなっている場合を×とした。

【0049】また、表1中の略号は次の化合物を意味する。

MMA：メチルメタクリレート

GMA：グリシジルメタクリレート

PMMA：ポリメチルメタクリレート

PGMA：ポリグリシジルメタクリレート

TEB：2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン

TRB：2, 4, 5 - トリヒドロキシベンゾフェノン

【0050】

【表1】

例	下 地 材			紫外線吸収剤		シリル 化処理	物 性				
	種 類	重量比	平 均 分子量	種 類	添加量		選択比	インター ミキシング	ノッチ ング	平坦 化性	プロファ イル形状
実 施 例	1	MMA : GMA	5 : 5	10万	TEB	30wt%	有 り	6.0	○	○	○
	2	MMA : GMA	7 : 3	15万	TEB	15wt%	有 り	6.1	○	○	○
	3	MMA : GMA	3 : 7	6万	TEB	15wt%	有 り	5.7	○	○	○
	4	MMA : GMA	5 : 5	10万	TRB	10wt%	有 り	5.8	○	○	○
	5	MMA : GMA	5 : 5	10万	無 し	—	有 り	5.7	○	○	○
	6	MMA : GMA	5 : 5	10万	TEB	5wt%	有 り	6.0	○	○	○
比 較 例	1	PMMA	—	8万	TEB	30wt%	有 り	6.0	×	○	×
	2	PGMA	—	8万	TEB	30wt%	有 り	5.0	○	○	×
	3	MMA : GMA	5 : 5	10万	TEB	30wt%	無 し	4.1	○	○	×
	4	PMMA	—	8万	TEB	30wt%	無 し	4.2	×	○	×
	5	PGMA	—	8万	TEB	30wt%	無 し	2.8	○	○	×
	6	MMA : GMA	5 : 5	30万	TEB	30wt%	有 り	6.1	○	×	×
	7	MMA : GMA	5 : 5	5千	TEB	30wt%	有 り	5.9	×	○	×

フロントページの続き

(72)発明者 中山 寿昌
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 徳竹 信生
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内
(72)発明者 斎藤 慎人
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-035201

(43)Date of publication of application : 10.02.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/11
G03F 7/26
G03F 7/38
H01L 21/027

(21)Application number : 04-212443

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 17.07.1992

(72)Inventor : NAKAO TAKU
YAMAZAKI HIROYUKI
OBARA HIDEKATSU
NAKAYAMA TOSHIMASA
TOKUTAKE NOBUO
SAITOU CHIKATO

(54) GROUND SURFACE MATERIAL FOR LITHOGRAPHY AND FORMATION OF PATTERN BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily obtain resist patterns which are rectangular in section and have a high resolution and high selection ratio by a simplified process.

CONSTITUTION: This ground surface material for lithography is constituted by consisting the material of a copolymer of glycidyl methacrylate and methyl methacrylate or incorporating a UV absorbent therein. This method forms patterns by successively executing (A) a stage for forming a first layer consisting of the ground surface material on a substrate, (B) a stage for providing a second layer consisting of a positive type resist on this first layer, then patterning the layer by exposing, then development processing, (C) a stage for silylating the patterned resist layer by silicon-contg. vapor and (D) a stage for patterning the first layer consisting of the ground surface material by a dry etching method using gaseous oxygen with the resist patterns subjected to the silylation treatment as a mask.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3204465

[Date of registration]

29.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Substrate material for lithography which consists of the copolymer of glycidyl methacrylate and methyl methacrylate.

[Claim 2] Substrate material for lithography which the copolymer of glycidyl methacrylate and methyl methacrylate is made to contain an ultraviolet ray absorbent, and grows into it.

[Claim 3] Substrate material for lithography according to claim 2 whose ultraviolet ray absorbent is a benzophenone system compound.

[Claim 4] Substrate material for lithography according to claim 3 whose benzophenone system compound is a 2, 2', 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone.

[Claim 5] (A) The process which forms on a substrate the first pass which consists of claim 1 or the substrate material for lithography of 2, and by which flattening was carried out, (B) After preparing the second layer which consists of a positive resist on the first pass which consists of said substrate material, The patternized process which carries out image formation exposure and subsequently carries out a development, the process which the resist layer which carried out the (C) aforementioned patternizing is contacted with the steam containing silicon, and carries out silanizing processing, and (D) -- the pattern formation approach which carries out dry etching using the gas of an oxygen system by using as a mask this resist pattern by which silanizing processing was carried out, and is characterized by giving the process which patternizes the first pass which consists of said substrate material one by one.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the pattern formation approach using the new substrate material for lithography and new it. If it says in more detail, this invention relates to the substrate material for lithography from which high resolution and the resist pattern of a high selection ratio are obtained for a cross section with a rectangle, and the simplified pattern formation approach using this thing.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in a semiconductor device, it is progressing towards high integration of a circuit, or detailed-izing, and a circuit pattern is also towards multilayering. And since it is necessary with multilayering to carry out the laminating of the circuit pattern, the irregularity of a substrate is buried and the technique which carries out flattening is important.

[0003] As such a technique, form on a substrate the heat-softening-properties resin which consists for example, of (1) polymethylmethacrylate, and heating flattening of the front face is carried out. After forming a novolak system resist on it, expose and carry out a development, and subsequently silanize the upper novolak system resist and this silanizing resist pattern is further used as a mask. How (JP,3-180033,A) to perform patterning of said lower layer heat-softening-properties resin by the reactive-ion-etching method using oxygen gas, (2) The lower resist layer in which a wet developing is possible and up resist layer from which the sensibility to an activity beam of light differs are prepared on a substrate. First, an up resist layer is silanized after carrying out a development, exposure and, and the approach (JP,62-258449,A) of forming a pattern etc. is proposed by subsequently carrying out a development to a lower resist layer after irradiating far ultraviolet rays through the upper resist pattern.

[0004] since [however,] polymethylmethacrylate is used as substrate material in the approach of the above (1) -- an upper resist and upper substrate material -- INTAMIKISHINGU -- a lifting -- easy -- since it is carrying out by carrying out plasma surface treatment of the silanizing using the gas plasma containing silicon, such as SiF₄ and SiCl₄, in the pattern of good resolution being hard to be obtained, a process is complicated -- etc. -- it has the fault.

[0005] What has sensibility is used for the far-ultraviolet field which, on the other hand, uses as a resinous principle the methacrylate system ternary polymerization object which consists of methyl methacrylate, a methacrylic acid, and an anhydrous methacrylic acid as a lower resist layer in the approach of (2), and it does not escape that the far-ultraviolet-rays exposure process over this lower resist layer is required, and a pattern formation process becomes complicated, and there is a fault that the resist pattern of a high selection ratio is hard to be obtained.

[0006] In addition, a selection ratio here is the value expressed with b/a , when the amount of film decreases when setting the amount of film decreases when carrying out dry etching of the upper resist which silanized to a, and carrying out dry etching of the substrate material is set to b. Although a high selection ratio is demanded in a pattern formation method, it is because the outstanding pattern is formed in dry etching, so that this has so much film decrease of substrate material that there is little film decrease of the upper resist.

[0007] On the other hand, although the color filter which has the pigmented layer which contained organic coloring matter on the substrate, and the organic material layer which consists of the polyglycidylmethacrylate containing a benzophenone system ultraviolet ray absorbent on this pigmented layer is known (JP,3-81122,B), the organic material in this case is for color filters, and it is not the substrate material for lithography, and when such polyglycidylmethacrylate is used as this substrate material, the resist pattern of a high selection ratio is not obtained.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is the basis of such a situation and is made for the purpose of offering the approach of forming the resist pattern which has the aforementioned desirable property according to an easy process using the substrate material for lithography from which INTAMIKISHINGU does not happen between the upper resist and substrate material, but high resolution and the resist pattern of a high selection ratio are obtained with a cross-section rectangle, and this thing. [0009]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may attain said purpose, as a result of repeating research wholeheartedly, the substrate material which made this contain an ultraviolet ray absorbent according to the copolymer of glycidyl methacrylate and methyl methacrylate or a request does not produce a positive resist and an INTAMIKISHINGU phenomenon. and the thing the film decrease ratio when carrying out dry etching is [a thing] different -- and The second layer which consists of a positive resist is prepared the first pass which consists of this substrate material on a substrate, and on it. Exposure and after carrying out a development and patternizing, silanizing processing of this second layer is carried out by the specific approach, and subsequently this is made into a mask. By dry etching By patternizing the first pass which consists of this substrate material, it came to complete this invention for high resolution and the resist pattern of a high selection ratio being easily formed with a rectangle based on a header and this knowledge.

[0010] Namely, [whether this invention consists of the copolymer of glycidyl methacrylate and methyl methacrylate, and] Or the substrate material for lithography which this copolymer is made to contain an ultraviolet ray absorbent, and grows into it, And the process which forms the first pass which consists of said substrate material for lithography, and by which flattening was carried out on the (A) substrate, (B) After preparing the second layer which consists of a positive resist on the first pass which consists of said substrate material, The patternized process which carries out image formation exposure and subsequently carries out a development, the process which the resist layer which carried out the (C) aforementioned patternizing is contacted with the steam containing silicon, and carries out silanizing processing, and (D) -- the pattern formation approach which carries out dry etching using the gas of an oxygen system by using as a mask this resist pattern by which silanizing processing was carried out, and is characterized by giving the process which patternizes the first pass which consists of said substrate material one by one is offered.

[0011] the substrate material of this invention contains an ultraviolet ray absorbent in the copolymer of glycidyl methacrylate and methyl methacrylate, or this -- making -- as this copolymer -- the rate of a glycidyl methacrylate unit and a methyl methacrylate unit -- a weight ratio -- 2:8 thru/or 8:2 -- it is in 3:7 thru/or 7:3 preferably, and average molecular weight is suitable for 10,000-200,000, and the thing that is in the range of 20,000-100,000 preferably. If this presentation ratio and a mean molecular weight deviate from said range, the resist pattern with which it becomes easy to start a positive resist and INTAMIKISHINGU and with which flattening nature was also excellent in a high selection ratio, high resolution, and a profile configuration the bad top will be hard to be obtained.

[0012] Moreover, although there is especially no limit about the ultraviolet ray absorbent blended with said copolymer according to a request, for example, all can use a SARISHI rate system, a benzophenone system, a benzotriazol system, a cyanoacrylate system, an azo system, a polyene system, an anthraquinone system, etc., in this invention, the thing of a benzophenone system is desirable.

[0013] As a benzophenone system ultraviolet ray absorbent, for example 2, 4-dihydroxy benzophenone, A 2, 2', 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, A 2 and 2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2, 2'-dihydroxy-4, and 4'-dimethoxy benzophenone, 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophenone, a 2-hydroxy-4-methoxy-2'-carboxy benzophenone, A 2-hydroxy-4-OKUTADE siloxy benzophenone, a 4-DODESHIROKISHI-2-hydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-metachestnut ROKISHI) propoxybenzophenone, An N, N'-tetramethyl-4, and 4'-diamino benzophenone, a 2-hydroxy benzophenone, A 4-hydroxy benzophenone, 4, and 4'-dihydroxy benzophenone, 2, 3, 4-trihydroxy benzophenone, 2 and 4, 5-trihydroxy benzophenone, 2, 4, 6-trihydroxy benzophenone, 2 and 4, a 4'-trihydroxy benzophenone, a 2, 2', 3, 4-tetra-hydroxy benzophenone, 2, 3 and 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone, 2, and 2' -- a 3, 4, and 4'-pentahydroxy benzophenone, 2 and 3, 3', 4', and 5'-hexa hydroxy benzophenone etc. is mentioned.

[0014] As a SARISHI rate system ultraviolet ray absorbent, a phenyl SARISHI rate, a p-tert-buthylphenyl SARISHI rate, p-octyl phenyl SARISHI rate, etc. are mentioned, for example.

[0015] As a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent For example, 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-5'-tert-buthylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3' and 5'-JI-tert-buthylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzo triazole, 2-(2'-hydroxy-3' and 5'-

II-tert-buthylphenyl)-5-chlorobenzo triazole, 2-(2'-hydroxy-3' and 5'-II-tert-aminophenyl) benzotriazol, etc. are mentioned.

[0016] As a cyanoacrylate system ultraviolet ray absorbent, 2-ethylhexyl-2-cyano-3 and 3-diphenyl acrylate, ethyl-2-cyano-3, and 3-diphenyl acrylate etc. is mentioned, for example. As an azo system ultraviolet ray absorbent, 4-dimethylamino-4'-hydroxyazobenzene, 1-ethoxy-4-(4'-N and N-diethylamino phenylazo)-benzene, etc. are mentioned, for example. As a polyene system ultraviolet ray absorbent, a 4-dimethylamino-4'-hydroxy-3'-nitro stilbene, a 4-diethylamino-4'-hydroxy-3'-nitro stilbene, etc. are mentioned, for example. As an anthraquinone system ultraviolet ray absorbent, 1, 2, 5, 8-tetra-hydroxy anthraquinone, 1, 4 and 9, 10-tetra-hydroxy anthracene, 1, and 5-diamino anthraquinone etc. is mentioned, for example. These ultraviolet ray absorbents may be used independently, respectively, and two or more sorts may be combined and they may be used.

[0017] Although there is especially no limit and it is suitably chosen according to the reflection factor of the light of the substrate to be used about the amount of said ultraviolet ray absorbent used, it is usually preferably used at 20 - 30% of the weight of a rate ten to 40% of the weight to this copolymer. Even if it uses a high reflection factor substrate like aluminum by making this ultraviolet ray absorbent contain, the resist pattern of high resolution is obtained with a cross-section rectangle.

[0018] Next, when the pattern formation approach of this invention is explained, the first pass which consists of the substrate material which it consisted [material] of the copolymer of the aforementioned glycidyl methacrylate and methyl methacrylate on the suitable substrate in the (A) process, or made this copolymer contain said ultraviolet ray absorbent first and by which flattening was carried out is made to form. Under the present circumstances, about the substrate used, there is especially no limit and metal substrates, such as what is commonly used conventionally by the pattern formation by lithography, for example, a silicon wafer, and aluminum, a tantalum, etc. are used.

[0019] Moreover, what is necessary is to dissolve the ultraviolet ray absorbent used by the copolymer of glycidyl methacrylate and methyl methacrylate, and the case into a suitable solvent, to prepare coating liquid, to apply this solution on this substrate using a spinner etc., and just to dry, in order to prepare the first pass which consists of substrate material on this substrate.

[0020] Next, in the (B) process, after preparing the second layer which consists of a positive resist on the first pass which consists of this substrate material formed by doing in this way, it image-formation-exposes, and it ranks second, and a development is carried out and it patternizes. As a positive resist used in this (B) process, what usually combined the alkali fusibility resin as matter for coat formation and the quinone diazide radical content compound as a photosensitive component is used. As this alkali fusibility resin, the copolymer of novolak resin, acrylic resin, styrene, and an acrylic acid, the polymer of hydroxystyrene, a polyvinyl phenol, a Pori alpha-methylvinyl phenol, etc. are mentioned, for example, and alkali fusibility novolak resin is desirable also in especially inside.

[0021] About this alkali fusibility novolak resin, there is especially no limit and what carried out condensation of aromatic series hydroxy compounds, such as what is commonly used as matter for coat formation in the positive type photoresist conventionally, for example, a phenol, cresol, and a xylenol, and the aldehydes, such as formaldehyde, to the bottom of existence of an acid catalyst is used. the weight average molecular weight which cut the low-molecular field as this alkali fusibility novolak resin -- 2000-20000 -- the thing of the range of 5000-15000 is preferably desirable.

[0022] On the other hand, as a quinone diazide radical content compound, a part, full esterification, a part, or the thing that carried out full amidation is mentioned, for example in the sulfonic acid of quinone diazide, such as alt.benzoquinone diazido, alt.naphthoquinonediazide, and alt.anthraquinone diazido, and the compound which has a phenolic hydroxyl group or an amino group. As a compound which has a phenolic hydroxyl group or an amino group For example, a 2, 3, 4-trihydroxy benzophenone, 2, 2', 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone, Polyhydroxy benzophenones, such as a 2, 3, 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone, Gallic-acid alkyl, gallic-acid aryl, a phenol, phenol resin, p-methoxy phenol, dimethylphenol, a hydroquinone, a polyhydroxy diphenyl alkane, a polyhydroxy diphenyl alkene, bisphenol A, alpha, alpha', and alpha" - tris (4-hydroxyphenyl) - 1, 3, and 5-triisopropyl benzene -- 1-[-[1-(4-hydroxyphenyl) isopropyl]-4] [1 and 1-bis(4-hydroxyphenyl) ethyl] benzene, Tris (hydroxyphenyl) methane or its methylation object, a naphthol, A pyrocatechol, pyrogallol, the pyrogallol monomethyl ether, pyrogallol-1, 3-wood ether, a gallic acid, the gallic acid that left a part of hydroxyl group, and was esterified or etherified, an aniline, p-amino diphenylamine, etc. are mentioned. Especially a desirable quinone diazide radical content compound is a full esterification object and a partial esterification object with a polyhydroxy benzophenone, naphthoquinone-1 and 2-diazido-5-sulfonic-acid or naphthoquinone-1, and 2-diazido-4-

sulfonic acid, and whenever [average esterification] is [70% or more of thing] especially desirable. One sort of photosensitive components which consist of this quinone diazide radical content compound may be used, and may be used combining two or more sorts.

[0023] This quinone diazide radical content compound can be manufactured, for example by carrying out condensation of the naphthoquinone-1 and 2-diazido-5-sulfonyl chloride or naphthoquinone-1, and 2-diazido-4-sulfonyl chloride into suitable solvents, such as dioxane, under existence of alkali, such as triethanolamine, carbonic acid alkali, and carbonic acid hydrogen alkali, and perfect-esterifying or partial esterifying said polyhydroxy benzophenone.

[0024] As for this positive resist, in this invention, it is desirable to dissolve in a suitable solvent and to use the aforementioned alkali fusibility resin and a quinone diazide radical content compound in the form of a solution.

[0025] As an example of such a solvent, an acetone, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, Ketones, such as methyl isoamyl ketone, 1 and 1, and a 1-trimethyl acetone The monomethyl ether of ethylene glycol and ethylene glycol mono-acetate, diethylene-glycol, or diethylene-glycol mono-acetate, Polyhydric alcohol, such as the monoethyl ether, the monopropyl ether, the monobutyl ether, or the monophenyl ether, and the derivative of those, Ester, such as ring type ether and ethyl lactate like dioxane, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, and 3-ethoxy ethyl propionate, can be mentioned. These may be used independently, and may mix and use two or more sorts.

[0026] Moreover, this resist can be made to carry out addition content of what is used [sensitizer / the coloring agent for making much more in visible the additional resin, the plasticizer, the stabilizer, or the developed image for improving the engine performance of the additive which is further compatible if needed, for example, the resist film, etc., / for raising the sensitization effectiveness more] commonly.

[0027] You apply with a spinner etc. the positive resist prepared in this way in the (B) process in this invention approach on the first pass which consists of the substrate material formed at the aforementioned (A) process, and do you prepare the second layer which dries and consists of a positive resist, and subsequently expose ultraviolet rays through a necessary mask pattern using the light source which emits light, for example, a low pressure mercury lamp, a high pressure mercury vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, the arc light, a xenon lamp, etc.? Or it irradiates, scanning an electron ray. Next, if the dipping of this is carried out to a developer, for example, a weak alkaline water solution like a 1 - 10-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution, dissolution removal of the part solubilized by exposure will be carried out alternatively, and a pattern faithful to a mask pattern will be formed.

[0028] Subsequently, in the (C) process, the resist layer which the above patternized is put into the steam containing silicon, and silanizing processing is performed. This silanizing processing is performed by putting the resist layer preferably grade this patternized for 1 - 60 minutes at the temperature of the range of 30-100 degrees C to the steam containing silicon, such as hexamethyldisilazane, a hexa methyl SHIKUROTOI silazane, and other polyfunctional silazanes.

[0029] Next, in the (D) process, the 1st layer which consists of this substrate material is patternized by the dry etching method using the gas of an oxygen system by using as a mask the resist pattern which is the above, and was made and silanized. As said dry etching method, a well-known approach, for example, the plasma-etching method etc., is conventionally advantageous. Thus, high resolution and the resist pattern of a high selection ratio are easily obtained for a cross section with a rectangle.

[0030]

[Effect of the Invention] A cross section can give high resolution and the resist pattern of a high selection ratio with a rectangle by using the substrate material for lithography of this invention combining a positive resist. Moreover, the resist pattern which has the aforementioned desirable property is easily obtained in the simplified process by using this substrate material.

[0031]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

[0032] Manufacture glycidyl methacrylate 100g and methyl methacrylate 100g of example 1(1) substrate material are mixed, and it was made to react at 60 degrees C for about 7 hours, adding N and N'-azobisisobutyronitril 2g and stirring in nitrogen-gas-atmosphere mind. After reaction termination, the reactant was poured into 1l. of methanols, the polymer was deposited, and reduced pressure drying of the obtained polymer was carried out under the room temperature. The yield of a polymer was 150g, the weighted mean daily dose (Mw) was 100,000, and degree of dispersion was 1.7.

[0033] Copolymers [of the glycidyl methacrylate obtained by the above-mentioned actuation and methyl

methacrylate] g [10] and 2, 2', 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone 3g was dissolved in ethylene-glycol-monoethyl-ether-acetate 100g, it filtered with the membrane filter, and the solution of substrate material was obtained by removing an impurity.

[0034] (2) On the silicon wafer with which the formation aluminum of a resist pattern was vapor-deposited, spinner spreading of the solution of the substrate material obtained above (1) was carried out, it could be burned for 5 minutes at 180 degrees C, and the flat lower layer with a thickness of about 0.5 micrometers was formed. Next, spinner spreading of the positive type photoresist THMRip2800 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) was carried out on the above-mentioned flattening layer, at 90 degrees C, it could be burned for 90 seconds and the layer with a thickness of about 1.26 micrometers was formed. This resist layer was exposed through the mask using NSR-150517A (NIKON CORP. make), and it developed negatives and patternized in the 2.38wt% tetramethylammonium hydroxide water solution.

[0035] Vapor processing was carried out for 15 minutes at 70 degrees C into the drier which filled with the hexamethyldisilazane steam the wafer patternized by the above-mentioned approach. As hexamethyldisilazane, OAP (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) was used. Next, dry etching was performed using plasma etching system TCA-2400 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) on 0.80Torr, output 300W, the stage temperature of 60 degrees C, and the conditions for etching time 30 seconds by making the mixed gas of the capacity factor 2:3 of CHF₃ and O₂ into reactant gas. It was 6.0 when asked for the selection ratio from the residual membrane in that case. Moreover, the pattern of the formed upper resist had the good cross section at the rectangle.

[0036] Furthermore, when observed about the condition of INTAMIKISHINGU of the formed substrate material and the upper resist, the condition of notching (deformation of the resist pattern by the reflection from the substrate of exposure light), and flattening nature, the good result was obtained in these [all]. These results are shown in Table 1.

[0037] In the example 1 of a comparison, and the example 1 of example of comparison 2 comparison, substrate material was made into polymethylmethacrylate, and except having made substrate material into polyglycidylmethacrylate in the example 2 of a comparison, the resist pattern was formed by the same actuation as an example 1, and it asked for the selection ratio. Furthermore, the configuration of the condition of INTAMIKISHINGU, the condition of notching, flattening nature, and a profile was observed. Those results are shown in Table 1.

[0038] Except having not performed example of comparison 3 silanizing processing, the resist pattern was formed by the same actuation as an example 1, and it asked for the selection ratio. Furthermore, the configuration of the condition of INTAMIKISHINGU, the condition of notching, flattening nature, and a profile was observed. Those results are shown in Table 1.

[0039] In the example 4 of a comparison, and the example 4 of example of comparison 5 comparison, substrate material was made into polymethylmethacrylate, and except having made substrate material into polyglycidylmethacrylate in the example 5 of a comparison, the resist pattern was formed by the same actuation as the example 3 of a comparison, and it asked for the selection ratio. Furthermore, the configuration of the condition of INTAMIKISHINGU, the condition of notching, flattening nature, and a profile was observed. Those results are shown in Table 1.

[0040] The substrate material for lithography was obtained by the same actuation as an example 1 except having changed the weight ratio of an example 2 - 4 substrate material, average molecular weight, and the class and addition of an ultraviolet ray absorbent. And the resist pattern was formed by the same actuation as an example 1 using the obtained substrate material, and it asked for the selection ratio. Furthermore, the configuration of the condition of INTAMIKISHINGU, the condition of notching, flattening nature, and a profile was observed. Those results are shown in Table 1.

[0041] In the example 6 of a comparison, and the example 6 of example of comparison 7 comparison, the substrate material for lithography was obtained by the same actuation as an example 1 except having set average molecular weight of substrate material to 300,000, and having set average molecular weight of substrate material to 5000 in the example 7 of a comparison. And the resist pattern was formed by the same actuation as an example 1 using the obtained substrate material, and it asked for the selection ratio. Furthermore, the configuration of the condition of INTAMIKISHINGU, the condition of notching, flattening nature, and a profile was observed. Those results are shown in Table 1.

[0042] The substrate material for lithography was obtained by the same actuation as an example 1 except having not added example 5 ultraviolet ray absorbent. Furthermore, except having used the silicon wafer substrate with which aluminum is not vapor-deposited using the obtained substrate material, the resist pattern was formed by the same actuation as an example 1, and it asked for the selection ratio. Furthermore,

the configuration of the condition of INTAMIKISHINGU, the condition of notching, flattening nature, and a profile was observed. Those results are shown in Table 1.

[0043] The substrate material for lithography was obtained by the same actuation as an example 1 except having made the addition of example 6 ultraviolet ray absorbent into 5 % of the weight. Except having used the silicon wafer substrate with which aluminum is not vapor-deposited like the example 5 using the obtained substrate material, the resist pattern was formed by the same actuation as an example 1, and it asked for the selection ratio. Furthermore, the configuration of the condition of INTAMIKISHINGU, the condition of notching, flattening nature, and a profile was observed. Those results are shown in Table 1. In addition, the following approaches estimate each physical properties in Table 1.

[0044] (1) selection-ratio; -- the ratio of the etching rate x when having applied the substrate material for lithography on the substrate, and carrying out dry etching of this, after drying, and the etching rate y when having applied the positive resist on the substrate, patternizing and carrying out dry etching of this, after drying -- in quest of x/y, it considered as the selection ratio.

[0045] (2) INTAMIKISHINGU; the cross section of a sample was observed with the scanning electron microscope, and the case where O and an INTAMIKISHINGU layer were formed in the case where the INTAMIKISHINGU layer is not formed in the boundary of the upper resist and substrate material was made into x.

[0046] (3) Notching; the several straight-lines-like resist pattern made to form in the parallel on the flat surface of a sample was observed, and the case where distortion was produced for the case where deformation is not accepted, in O and each straight line was made into x.

[0047] (4) Flattening nature; the cross section of a sample was observed with the scanning electron microscope, and the case of the shape of O and a wave was made into x for the case where the top face of a substrate material layer is a straight line-like.

[0048] (5) Profile configuration; the cross section observed the cross section of the sample of a rectangular pattern with the optical microscope, and the case where an edge was sharp was made as O, and it made x the case where it was round.

[0049] Moreover, the cable address in Table 1 means the following compound.

MMA:methyl methacrylate GMA:glycidyl methacrylate PMMA:polymethylmethacrylate PGMA: -- polyglycidylmethacrylate TEB:2, 2',4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone TRB: -- 2, 4, and 5-trihydroxy benzophenone [0050]

[Table 1]

例	下 地 材			紫外線吸収剤		シリル 化処理	物 性					
	種 類	重量比	平均 分子量	種 類	添加量		有・無	選択比	インター ミキシング	ノッチ ング	平坦 化性	プロファ イル形状
実 施 例	1	MMA : GMA	5 : 5	10万	TEB	30wt%	有 り	6. 0	○	○	○	○
	2	MMA : GMA	7 : 3	15万	TEB	15wt%	有 り	6. 1	○	○	○	○
	3	MMA : GMA	3 : 7	6万	TEB	15wt%	有 り	5. 7	○	○	○	○
	4	MMA : GMA	5 : 5	10万	TRB	10wt%	有 り	5. 8	○	○	○	○
	5	MMA : GMA	5 : 5	10万	無 し	—	有 り	5. 7	○	○	○	○
	6	MMA : GMA	5 : 5	10万	TEB	5wt%	有 り	6. 0	○	○	○	○
比 較 例	1	PMMA	—	8万	TEB	30wt%	有 り	6. 0	×	○	○	×
	2	PGMA	—	8万	TEB	30wt%	有 り	5. 0	○	○	○	×
	3	MMA : GMA	5 : 5	10万	TEB	30wt%	無 し	4. 1	○	○	○	×
	4	PMMA	—	8万	TEB	30wt%	無 し	4. 2	×	○	○	×
	5	PGMA	—	8万	TEB	30wt%	無 し	2. 8	○	○	○	×
	6	MMA : GMA	5 : 5	30万	TEB	30wt%	有 り	6. 1	○	○	×	×
	7	MMA : GMA	5 : 5	5千	TEB	30wt%	有 り	5. 9	×	○	○	×

[Translation done.]